

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252397

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
C08K 5/54

(21)Application number : 07-045390

(71)Applicant : RAYCHEM CORP

(22)Date of filing : 06.03.1995

(72)Inventor : GAMARRA JOSE P
SWINMURN C JOHN

(30)Priority

Priority number : 85 801018 Priority date : 22.11.1985 Priority country : US

(54) STYRENE-DIENE BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compsn. which is crosslinked on irradiation with an electron beam or ultraviolet rays in the presence of a photoinitiator by compounding a styrene-diene block copolymer, a hydrocarbon oil, and a polyfunctional coupling agent, each in a specified amt.

CONSTITUTION: This compsn. is formed from about 2-30 pts.wt. styrene-diene block copolymer, about 70-98 pts.wt. hydrocarbon oil, and a polyfunctional coupling agent in an amt. of about 0.5-25 wt.% of the sum of the copolymer and the oil, and is prepd. by mixing the block copolymer, the oil, and the coupling agent at temp. and shear high enough to melt and disperse the copolymer in the oil and irradiating the resultant mixture with an electron beam or ultraviolet rays in the presence of a photoinitiator to crosslink the mixture. The dose of the electron beam or ultraviolet rays is usually about 1-30 Mrad.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.05.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252397

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int. Cl. ⁶

C08L 53/02

C08K 5/54

識別記号

LLW

F I

審査請求 有 発明の数 2 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-45390
(62) 分割の表示 特願昭61-279530の分割
(22) 出願日 昭和61年(1986)11月22日

(31) 優先権主張番号 8 0 1 0 1 8
(32) 優先日 1985年11月22日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 391008814
レイケム・コーポレーション
RAYCHEM CORPORATION
アメリカ合衆国94025カリフォルニア州メ
ンロ・パーク、コンスティテューション・
ドライブ300番
(72) 発明者 ホセ・ビー・ガマーラ
アメリカ合衆国94587カリフォルニア、ユ
ニオン・シティー、デロレス・ドライブ45
81番
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン-ジエンブロックコポリマー組成物

(57) 【要約】

【構成】 スチレン-ジエンブロックコポリマーを約2
～30重量部、炭化水素油を約70～98重量部、およ
び多官能性カップリング剤をコポリマーと油の合計重量
に対して約0.5～25重量%含んで成る組成物であつ
て、コポリマー／油／カップリング剤組成物は光開始剤
の存在下に電子線照射または紫外線照射により架橋され
る組成物。

【効果】 本発明の組成物の照射架橋によって、高温に
おいて良好に形状を保持し、組成物の他の物理的性質、
例えば円錐貫入度および伸びの顕著な変化がない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン-ジエンブロックコポリマーを約2〜30重量部

炭化水素油を約70〜98重量部、および多官能性カップリング剤をコポリマーと油の合計重量に対して約0.

5〜25重量%含んで成る組成物であって、

コポリマー/油/カップリング剤組成物は光開始剤の存在下に電子線照射または紫外線照射により架橋される組成物。

【請求項2】 スチレン-ジエンブロックコポリマーはSEBS、SBSまたはSISコポリマーを含んで成る請求項1記載の組成物。

【請求項3】 組成物は約1〜30メガラドの線量で電子線照射により架橋されている請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 カップリング剤はTMP TMである請求項1〜3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 スチレン-ジエンブロックコポリマー約10〜25重量部および炭化水素油75〜90重量部を含んで成る請求項1〜4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 ブロックコポリマーを溶融させかつ炭化水素油中に分散させるのに充分な高温および剪断下で、スチレン-ジエンブロックコポリマー約2〜30重量部、炭化水素油約70〜98重量部、およびコポリマーと油の合計重量に対して約0.5〜25重量%の多官能性カップリング剤を混合し、ならびに得られた組成物を光開始剤の存在下に電子線照射または紫外線照射により架橋することを特徴とする照射架橋エラストマー組成物の製造法。

【請求項7】 スチレン-ジエンコポリマーが約10〜25重量部であり、炭化水素油が約75〜90重量部である請求項6記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、調製された後に照射架橋されるスチレン-ジエンブロックコポリマー/油組成物に関する。

【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】 ブロックコポリマーが組成物の約30重量%以下であり炭化水素油が組成物の約70〜98重量%であるブロックコポリマーおよび炭化水素油を含んで成るエラストマー組成物は、その製造法とともに当業者に既知である。そのような組成物およびその製造の例は、アメリカ合衆国特許第3,676,387号、第3,827,999号、第4,176,240号および第4,369,284号に記載されている。この種のエラストマーの範囲内である種々の組成物は、種々の組み合わせの物理的性質、例えば、硬度、極限伸び、温度安定性、機械的強さ、表面粘着性、記憶または形状回復性などを有する。この種の組成物に

おける特定エラストマーが有する特定組み合わせの性質は、出発物質および製造条件から非常に高い確かさをもって予想できるものではない。使用物質の比、使用物質の種類および他の要因の僅かな差によって、最終組成物の性質は劇的に変化する。

【0003】 照射架橋を用いて、コポリマー50〜100重量%およびエキステンダー油0〜50重量%を含有する或るコポリマー/油接着剤組成物の物理的性質および接着性が改良されている。そのような接着剤組成物の例はアメリカ合衆国特許第3,845,787号に記載されており、照射硬化および架橋によるそのような接着剤の性質の改良はアメリカ合衆国特許第4,151,057号、およびディー・ジェイ・セイント・クレア(D. J. St. Clair)による「ラディエーション・キュアリング・オブ・ピーエスエーズ・ベースド・オン・サーモプラスチック・ラバーズ(Radiation Curing of PSA's Based on Thermoplastic Rubbers)」アドヘシブ・エイジ(Adhesive Age)、1980年3月、30〜36頁に記載されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 1つの要旨によれば、本発明は、スチレン-ジエンブロックコポリマーを約2〜30重量部、炭化水素油を約70〜98重量部、および多官能性カップリング剤をコポリマーと油の重量に対して約0.5〜25重量%含んで成る組成物であって、コポリマー/油/カップリング剤組成物は光開始剤の存在下に電子線照射または紫外線照射により架橋される組成物を提供する。

【0005】 別の要旨によれば、本発明は、ブロックコポリマーを溶融させかつ炭化水素油中に分散させるのに充分な高温および剪断下で、スチレン-ジエンブロックコポリマー約2〜30重量部、炭化水素油約70〜98重量部、およびコポリマーと油の合計重量に対して約0.5〜25重量%の多官能性カップリング剤を混合し、ならびに得られた組成物を光開始剤の存在下に電子線照射または紫外線照射により架橋することを特徴とする照射架橋エラストマー組成物の製造法を提供する。本発明は、ポリ(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン)トリブロックコポリマーの混合物約2〜30重量部、および炭化水素油約70〜98重量部を含んで成る組成物であって、トリブロックコポリマーの混合物は、(a)スチレンブロック14〜30とエチレン-ブチレンブロック70〜86であるスチレンとエチレン-ブチレンの比を有するトリブロックコポリマー、および(b)スチレンブロック31〜35とエチレン-ブチレンブロック65〜69であるスチレンとエチレン-ブチレンの比を有するトリブロックコポリマーを含んで成り、コポリマー(a)とコポリマー(b)の比は約15:85〜85:15である組成物を提供する。

【0006】 驚くべきことに、油を少なくとも70重量

%含むスチレン-ジエンブロックコポリマー/油組成物の照射架橋によって、高温において良好に形状を保持し、組成物の他の物理的性質、例えば円錐貫入度および伸びの顕著な変化がない組成物が得られることがわかった。

【0007】本発明において使用するトリブロックコポリマーは、ポリ(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン)トリブロックコポリマーとして当技術において良く知られており、一般に、SEBSトリブロックコポリマーと呼ばれている。このコポリマーはスチレンの末端

ブロック、およびエチレンとブチレンの中央ブロックを有し、スチレンブロックとエチレン-ブチレンブロックの比により規定される。

【0008】2種のSEBSトリブロックコポリマーをブレンドすることにより、所望の円錐貫入度、伸びおよび引張強さの性質を有する、油で増量した本発明のエラストマーが得られる。SEBSトリブロックコポリマーのブレンドまたは混合物は、(a)スチレンブロック14~30とエチレン-ブチレンブロック70~86であるスチレンとエチレン-ブチレンの比を有する、より硬質または剛直なトリブロックコポリマー、および(b)スチレンブロック31~35とエチレン-ブチレンブロック65~69であるスチレンとエチレン-ブチレンの比を有する、より柔軟な可撓性のトリブロックコポリマーを含んで成る。コポリマー(a)はスチレンブロック20~29とエチレン-ブチレンブロック71~80の比を有し、コポリマー(b)はスチレンブロック32~34とエチレン-ブチレンブロック66~68の比を有することが好ましい。コポリマー(a)において比が28:72であり、コポリマー(b)において比が33:67であることが最も好ましい。コポリマー(a)とコポリマー(b)の比は約15:85~85:15、好ましくは約25:75~75:25、最も好ましくは約40:60~60:40である。

【0009】SEBSトリブロックコポリマーの混合物を含んで成る組成物において使用する油は、油約70~98重量%およびコポリマー約2~30重量%を使用してエラストマー材料を形成するために従来使用されるいずれの油であってもよい。油は炭化水素油、例えば、パラフィンまたはナフテン油、合成油、例えば、ポリブテンまたはポリプロペン油、ならびにこれらの混合物であってもよい。好ましい油は、非芳香族パラフィンおよびナフテン炭化水素油の混合物である。油はトリブロックコポリマーの軟化点よりも高い最低沸点を有する。トリブロックコポリマー混合物と油の比は、コポリマー混合物約2~30部と油約70~98部である。一般に、トリブロックコポリマーが約5~25部であることが好ましく、多くの用途においてトリブロックコポリマーが約12~22部であることが最も好ましい。

【0010】本発明のSEBSトリブロックコポリマー/油組成物は、従来のように、トリブロックコポリマー

を油と溶解混合することにより製造することができる。適切に混合し、トリブロックコポリマーを十分に溶解させかつ油中分散させるために、充分な高温および充分な混合剪断を使用することが必要である。混合物が均一になり、トリブロックコポリマーの全てが油中に均一に分散またはブレンドされるまで高温で混合し続ける。充分に混合した後、組成物を所望の成形用型に注ぎ込み、冷却する。得られたエラストマー組成物は、物理的性質の顕著な変化なく、再溶解および再冷却できる。

【0011】本発明のトリブロックコポリマー/油組成物は、特定最終用途に望ましい、広い範囲の物理的性質、例えば、円錐貫入度、極限伸びおよび引裂強さを有するように製造できる。一般に、円錐貫入度約50~300(10⁻¹mm)(ASTM D217-82)および極限伸び少なくとも200%(ASTM D412)を有する組成物は封止材料として特に有用である。

【0012】本発明の照射架橋組成物において使用するスチレン-ジエンブロックコポリマーは、上記のSEBSトリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン)ブロックコポリマー(SBS)、ポリ(スチレン-イソプレン-スチレン)ブロックコポリマー(SIS)および当技術において知られている同様のスチレン-ジエンブロックコポリマーを包含する。或る用途においてSBSブロックコポリマーが好ましく、他の用途においてSEBSトリブロックが好ましい。本発明の照射架橋スチレン-ジエンブロックコポリマー/油組成物において使用する油は、上記と同様の油である。

【0013】ブロックコポリマー/油組成物の電子線照射架橋において使用するカップリング剤またはプロラドは、従来の多官能性カップリング剤、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTM)およびトリアクリレート(TMPTA)、1,6-ヘキサジメタクリレート(HDODM)およびジアクリレート(HDODA)、ならびに不飽和ゴムを電子線架橋するのに使用する他のカップリング剤またはプロラド(照射架橋促進剤)を包含する。TMPTMはSEBSトリブロックコポリマー/油組成物での使用に好ましい。同様に、紫外線照射架橋に使用する光開始剤は、不飽和ポリマーの紫外線照射架橋に使用する従来の光開始剤、例えば、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノン、ベンズアルデヒド、トリフェニルアミン、ベンゾインエーテルおよびベンジルなどを包含する。

【0014】照射架橋すべき組成物に存在するカップリング剤またはプロラドの量は、コポリマーと油の合計重量に対して約0.5~25重量%である。一般に、カップリング剤を約1~15重量%使用することが好ましい。紫外線を使用する場合に、光開始剤は、組成物の全重量に対して約0.05~5重量%の量で添加される。一般に、光開始剤の有効量は約0.1~1.0%である。

電子線照射線量は、組成、その形態および所望架橋度に依存する。一般に、照射線量は、約1〜30メガラド、好ましくは約2〜25メガラドである。同様に、紫外線の量は、所望架橋度および他の関係要因に依存する。

【0015】種々の目的のために、本発明のトリブロックコポリマー／油組成物およびスチレン−ジエンブロックコポリマー／油照射架橋組成物の両方において種々の添加剤を使用することが好ましい。そのような添加剤は、安定剤、酸化防止剤、難燃剤および粘着剤などを包含する。本発明の全ての組成物において酸化防止剤を使用することが好ましく、特に、照射架橋される本発明の組成物において酸化防止剤を使用することが好ましい。

【0016】本発明の組成物は、エラストマー材料として種々の用途を有し、特に、アメリカ合衆国特許出願第434,011号(出願日:1982年10月12日)および第698,643号(出願日:1985年2月6日)に記載されているような封止材料として使用してもよい。これら特許出願は本発明の組成物の用途の単なる例示であり、本発明の組成物は、組成物が使用される特定デバイスまたは材料において望まれる性質に依存する多くの種々の用途を有する。本発明の照射架橋組成物は、高温にさらされる用途において特に有用である。より高温においてさえ、組成物を安定化するために幾つかの添加剤を使用する。

【0017】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例1

(a)スチレンとエチレン−ブチレンの比が28:72であり、分子量が100000であるシェルのクラトン(Shell Kraton)G1650および(b)スチレンとエチレン−ブチレンの比が33:67であり、分子量が200000を越えるシェルのクラトンG1651であるSEBSTリブロックコポリマーから、次の組成物を製造した。使用した油は、ウィトコ(Witco)から登録商標ケイドール(Kaydol)として市販されている非芳香族のパラフィン／ナフテン油であった。使用した酸化防止剤は、チバガイギー(Ciba-Geigy)から登録商標イルガノックス(Irganox1010)として市販されているヒンダードフェノールであった。それぞれの場合において、成分を溶融混合し、直径約3インチおよび深さ約3/4インチの成形用型の中に注ぎ込み、厚さ約1/2インチのエラストマー材料の試料を作成した。それぞれの試料について、円錐貫入度(ASTM D217-82)、引張強さ(ASTM D412)、および極限伸び(ASTM D412)を測定した。結果を以下に示す。

【0018】

【表1】

試料 番号	重量部	成分	円錐貫入度 (10 ⁻¹ mm)	引張強さ (psi)	伸び (%)
1	0	G1651	59	47	700
	20	G1650			
	79	ケイドール			
	1	イルガノックス1010			
2	5	G1651	66	95	980
	15	G1650			
	79	ケイドール			
	1	イルガノックス1010			
3	10	G1651	118	108	1430
	10	G1650			
	79	ケイドール			
	1	イルガノックス1010			
4	15	G1651	124	123	1760
	5	G1650			
	79	ケイドール			
	1	イルガノックス1010			
5	20	G1651	161	142	1810
	0	G1650			
	79	ケイドール			
	1	イルガノックス1010			
6	10	G1651	199	63	1730
	0	G1650			
	89	ケイドール			
	1	イルガノックス1010			

7 5 G1651 275 16 1300
 0 G1650
 94 ケイドール
 1 イルガノックス1010

【0019】実施例2

本実施例において、組成物の全重量に対して表示量のプロラドTMP TMを含有する以外は実施例1の試料番号3と同様の組成物を製造した。それぞれの調製組成物を表示線量の電子線照射に付し、ゲル含量、圧縮弾性率

らびに100℃および150℃での耐スランプ性を測定した。それぞれの試料についての結果を以下に示す。耐スランプ性は、ASTM D2202に従って、試料の立方体を机の上に置くことによって測定した。

【0020】

(Volland-Stevens LFRA Texture Analyzer)な 10 【表2】

試料	プロラド 量(%)	線量 (メガラド)	ゲル含量 (%) ¹	圧縮弾性率 (psi)	耐スランプ性	
					100℃ ¹	150℃ ¹
1	0	0	0	26.0	変形あり	流動あり
2	0	6	0	17.5	変形あり	流動あり
3	0	12	0	9.9	変形あり	流動あり
4	0	24	0	3.4	変形あり	流動あり
5	2	0	0	27.2	変形あり	流動あり
6	2	6	4.0	28.0	スランプなし	スランプなし
7	2	12	6.8	17.7	スランプなし	スランプなし
8	2	24	8.7	—	スランプなし	スランプなし
9	5	0	0	35.0	流動あり	流動あり
10	5	6	23.7	45.6	スランプなし	スランプなし
11	5	12	17.9	33.2	スランプなし	スランプなし
12	5	24	14.9	19.7	スランプなし	スランプなし
13	10	0	0	43.3	流動あり	流動あり
14	10	6	29.5	70.0	スランプなし	スランプなし
15	10	12	29.7	50.0	スランプなし	スランプなし
16	10	24	27.5	36.0	スランプなし	スランプなし

注 1: 沸騰トルエン中で72時間

3: 16時間

2: 16時間

フロントページの続き

(72)発明者 シィ・ジョン・スウィンムーン
 アメリカ合衆国94022カリフォルニア、ロ
 ス・アルトス、ユニバーシティー・アベニ
 ュー150番